Über die Einwirkung von

Chlorkohlensäureester

und

Chloressigsäureester

auf *a*-Benzyl- und *a*-Äthylphenylhydrazin.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Adolf Lütgert

aus

Gütersloh i. Westf.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seinen Brüdern

in Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0073

Die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Phenylhydrazin ist von Heller[1] untersucht worden.

Derselbe fand, dass, wenn man zu Phenylhydrazin in ätherischer Lösung die berechnete Menge Chlorkohlensäureester hinzufügt, beide Körper sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure, welche sich mit einem zweiten Moleküle des Phenylhydrazins zum salzsauren Salze desselben vereinigt, kondensieren. Der entstandene Körper

$$C_6H_5NH.NH.CO_2.C_2H_5$$

bildet das Urethan des Phenylhydrazins oder den Aethylester der Phenylcarbazinsäure.

Indem Heller diesen Körper im Oelbade auf 230—240° erhitzte, erhielt er unter Abspaltung von Alkohol ein Phenylurazin von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5—N—NH—CO \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad CO—NH—N—C_6H_5. \end{array}$$

Die Substanz erwies sich als identisch mit dem von Pinner[2] aus Phenylsemicarbazid durch Ammoniak-

[1]) Ann. d. Ch. 263, 278.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. 21, 2330.

abspaltung gewonnenen Diphenylurazin, dessen Bildung derselbe sich folgendermassen vorstellte:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N\boxed{H}NHCO\boxed{NH_2} \\ C_6H_5N\boxed{H}\boxed{NH}CONH\boxed{H} \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5N{-}NH{-}CO \\ C_5H_5N{-}CO{-}NH \end{array} + 2\,NH_3.$$

Heller hält indessen diese Konstitution für unwahrscheinlich, da bei der Darstellung des Körpers aus dem Urethan des Phenylhydrazins die Anwesenheit der Gruppe $C_6H_5.N.CO.NH$ in dem Ringe eine Vertauschung der Carbonyl- und Imidgruppe voraussetzen würde, welche nach ihm wohl kaum anzunehmen ist.

Es schien nun nicht uninteressant, die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf die unsymmetrischen Benzyl- und Aethylderivate des Phenylhydrazins zu untersuchen. Hierbei war zu erwarten, dass zunächst analoge Produkte entstehen würden. Dagegen mussten sich diese beim Erhitzen auf hohe Temperatur resp. beim Destillieren anders verhalten, da das Imidwasserstoffatom des Phenylhydrazins durch eine Gruppe ersetzt ist, welche beim Destillieren schwerlich abgespalten wird.

In der That würden auf diese Weise Verbindungen erhalten, die von dem von Heller dargestellten Körper abweichend waren, sowohl bezüglich ihrer Zusammensetzung als auch ihres Charakters. Dieselben zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus. Durch Experimentaluntersuchungen wurde nach-

gewiesen, dass sie in ihrem Moleküle ein Sauerstoffatom enthalten, welches durch je zwei Chlor- oder Brom-Atome zu ersetzen ist, und welches, nach dem Verhalten der Verbindung zu schliessen, einer Ketongruppe angehört. Auf Grund des basischen Charakters der Substanz und der Anwesenheit der Ketongruppe, sowie in anbetracht der Bildung derselben unter Abspaltung von Benzonitril, Alkohol und Wasser ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Formel für diesen Körper einen fünfgliedrigen Ring, und zwar ein Amidoderivat des (5)-Pyrazolons darstellt und sich wie folgt bildet:

$$C_6H_5N\boxed{C_6H_5CH_2}N\boxed{H}CO\boxed{O}CH_3C\boxed{H_2} +$$

$$\boxed{H_5C_2O}CH\boxed{N}C_7H_7NC_6H_5 =$$

$$C_6H_5N\left\langle\begin{array}{l} N = C-CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ CO-CH \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; N-C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; C_7H_7 \end{array}\right. + \left\{\begin{array}{l} C_6H_5CN \\ C_2H_5OH \\ 2\,H_2O \end{array}\right.$$

Die an vierter und fünfter Stelle stehenden Gruppen könnten auch allerdings ihre Plätze vertauschen. Es würde dann ein (4)-Pyrazolon entstehen. Da ndessen Phenylhydrazin nicht einwirkt, so dürfte dies weniger wahrscheinlich sein.

Derartige Pyrazolone mit der Ketongruppe an vierter Stelle sind bisher noch nicht dargestellt worden, weshalb es an Analogien hierüber fehlt.

Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf α-Benzylphenylhydrazin.

Darstellung von α-Benzylphenylhydrazin.

Diese Base wurde zuerst von O. Antrick[1] dargestellt. Er gewann sie, indem er Benzylanilin vermittelst konz. Schwefelsäure und Natriumnitrit in Benzylphenylnitrosamin

$$C_6H_5 . CH_2 . N(C_6H_5) . NO$$

überführte und dieses durch Zinkstaub und Eisessig reduzierte.

Während es aber so nicht rein zu erhalten war, wurde es zuerst von A. Michaelis und Philips[2] durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumphenylhydrazin in reinem Zustande gewonnen.

In sehr einfacher Weise und mit fast theoretischer Ausbeute erhält man nach G. Minnuni[3] das α-Benzyl-

[1]) Ann. d. Chem. 217, 360.
[2]) Ann. d. Chem. 252, 286.
[3]) Chem. Centralblatt 1892, 2, S. 909.

phenylhydrazin durch Einwirkung von Benzylchlorid direkt auf Phenylhydrazin:

$$2\,C_6H_5NH.NH_2 + C_6H_5CH_2Cl =$$
$$C_6H_5NC_6H_5CH_2NH_2 +$$
$$C_6H_5NHNH_2,HCl.$$

Dieses Verhalten des Benzylchlorids zu Phenylhydrazin hat nicht nur praktische Bedeutung, sondern auch theoretisches Interesse, da es von dem Verhalten anderer Halogenverbindungen von Alkoholradikalen ganz verschieden ist. Bekanntlich geben Jodäthyl, Bromäthyl und Bromallyl mit Phenylhydrazin ein Gemisch von asymmetrischen und symmetrischen, nach den allgemeinen Formeln

$$C_6H_5NR—NH_2 \text{ und}$$
$$C_6H_5NH—NHR$$

zusammengesetzte Hydrazine.

Die letzte Methode wurde als die einfachste angewandt und zwar auf folgende Weise:

Zwei Moleküle Phenylhydrazin und ein Molekül Benzylchlorid wurden in einem Becherglase zusammengemischt.

Nach Verlauf einiger Minuten wurde die Flüssigkeit trübe durch Ausscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin, wobei sich dieselbe stark erwärmte. Die Mischung wurde allmählich dicker und zuletzt breiförmig. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde die breiförmige Masse mit Wasser mehrmals ausgezogen, um das salzsaure Phenylhydrazin zu entfernen. Die freie Base hinterblieb dann als gelblich

gefärbtes Oel, das mit Äther aufgenommen und mit Kalihydrat getrocknet wurde. Versuche, die Base krystallinisch zu erhalten, wollte nicht gelingen.

Benzylphenylhydrazin und Chlorkohlensäureester.

Zu 30 gr Benzylphenylhydrazin in dreifacher ätherischer Lösung wurden 8,3 gr Chlorkohlensäureester, ebenfalls in gleicher Menge Äther gelöst, aus einem Tropftrichter unter guter Kühlung allmählich hinzugefügt. Es schied sich alsbald salzsaures Benzylphenylhydrazin aus. Zur Vollendung der Reaktion wurde die Masse zwölf Stunden sich selbst überlassen und dann das salzsaure Salz unter Nachspülen von wasserfreiem Äther abfiltriert. Die Menge desselben betrug 98% der Theorie. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein schwach braun gefärbtes Öl, welches in der Kälte allmählich erstarrte. Die Ausbeute des rohen Produktes betrug 20,06 gr statt 20,55 gr, also 97,89 % der Theorie. Die Masse wurde auf einen Thonteller gestrichen und im Vakuum getrocknet. Bei den vielen Versuchen nach einem geeigneten Lösungsmittel ergab es sich, dass die erhaltenen Krystalle stets mehr oder weniger gefärbt waren, da die der Erstarrungsmasse anhaftenden Verunreinigungen in demselben ebenfalls löslich waren und mit auskrystallisierten. Nur bei Anwendung von viel warmem Wasser schieden sich, nachdem beim Erkalten nur eine Trübung eingetreten war, beim Verdunsten des-

selben nach mehrtägigem Stehen im kalten Raume reine Krystalle in Form von feinen weissen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt 57° war und sich bei wiederholtem Umkrystallisieren nicht veränderte. Die Krystalle sind luftbeständig, in Wasser schwer löslich, dagegen in Alkohol und Äther leicht, ebenso in Benzol und Chloroform. Fehlingsche Lösung reduzieren sie beim Erhitzen. Sie entstehen nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5NC_7H_7NH_2 + COOC_2H_5Cl = C_6H_5NC_7H_7NHCOOC_2H_5 + C_6H_5NC_7H_7NH_2.HCl$$

und bilden das Urethan des Benzylphenylhydrazins, oder nach anderer Ableitung den Äthylester der Benzylphenylcarbazinsäure.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Kohlenwasserstoffbestimmung:

Substanz 0,1562 gr.

Gefunden:	Berechnet:
0,3619 CO_2 = 63,20 % C.	63,46 % C.
0,1127 H_2O = 8,02 „ N.	7,89 „ H.

II. Stickstoffbestimmung:

Substanz 0,1577 gr

gaben bei 11° und 769 mm Druck 17,4 cbcm N.

Gefunden:	Berechnet:
13,29 % N.	13,46 % N.

Das Destillationsprodukt des Urethans des Benzylphenylhydrazins.

Bei dem Versuche, diesen Körper durch Destillation rein zu erhalten, stellte es sich heraus, dass

derselbe sowohl unter gewöhnlichem Druck als auch im Vakuum gleiche Zersetzung erleidet. Es wurde hierzu das rohe Einwirkungsprodukt von Chlorkohlensäureester auf Benzylphenylhydrazin verwandt. Die Destillation geschah in einem gewöhnlichen Fraktionskolben. Nachdem zunächst geringe Mengen von Verunreinigungen als Vorlauf bei der Temperatur von ungefähr 100^0 übergingen, stieg das Thermometer infolge der Reaktionswärme rasch auf 160^0—170^0, wobei stürmische Gasentwickelung eintrat und eine klare Flüssigkeit destillierte, welche gesondert aufgefangen wurde. Bei weiterem Erhitzen erhöhte sich dann die Temperatur um etwa 80^0 und wiederum erfolgte durch Selbstreaktion eine lebhafte Entwickelung, dieses Mal eines brennbaren Gases. Auch hierbei destillierte eine Flüssigkeit, welche aber im Fraktionsrohre teilweise erstarrte. Nunmehr wurde das gewöhnliche Thermometer gegen ein Stickstoffthermometer vertauscht, und die Temperatur erreichte rasch die Höhe von 440^0—460^0. Es destillierte jetzt als Hauptprodukt ein schwach gelb gefärbter Körper, welcher sich im Fraktionsrohr festsetzte und, um dieses sich nicht verstopfen zu lassen, mit Hülfe einer zweiten Flamme verflüssigt und so vertrieben werden musste. Dieser Körper wurde nun zunächst auf dem Tonteller gepresst und dann aus einem heissen Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Wasser auskrystallisiert. Hierdurch wird er, wenn auch schwach gelb gefärbt, für die weitere Verarbeitung gereinigt, während man ihn

analysenrein, allerdings unter grosser Einbusse an Ausbeute, aus heissem Wasser in Gestalt von weissen glänzenden Nadeln erhält. Schmelzpunkt 232. Fehlingsche Lösung wirkt auf ihn nicht ein. In Alkohol, Benzol und besonders in Eisessig ist er leicht, in Äther ziemlich schwer löslich. In konzentrierten Mineralsäuren und in Alkalien löst er sich beim Erhitzen auf und fällt beim Neutralisieren wie auch beim Verdünnen derselben zum grössten Teile wieder aus.

Da sich aus den Analysenresultaten bald ergab, dass die Formel für diesen Körper keineswegs eine einfache, aus derjenigen des Körpers, aus dem er sich bildet, ohne weiteres abzuleiten war, wurden zunächst, um eine sichere Grundlage für die Aufstellung der Konstitutionsformel zu haben, sechs Kohlenstoffbestimmungen gemacht, welche auch eine erfreuliche Übereinstimmung ergaben.

Erwähnt sei noch, dass vorsichtshalber nach folgenden von Emil Fischer[1] angegebenen Vorschriften verfahren wurde: Alle Verbrennungen wurden wegen des hohen Stickstoff-Gehaltes und der leichten Zersetzbarkeit mancher Produkte im Bayonetrohr und alle Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Dumas ausgeführt; die bei den letzteren zur Verdrängung der Luft nötige Kohlensäure wurde nicht wie gewöhnlich aus Magnesit oder doppeltkohlensaurem Natron, sondern aus einem Kohlensäure-Apparate entwickelt,

[1]) Anm. 196.

vorher sorgfältig gewaschen und getrocknet und in ziemlich raschem Strome aber nur kurze Zeit durch die hinten zu einer Capillaren ausgezogenen Verbrennungsröhre geleitet. — Diese Vorsichtsmassregeln sind nötig, da mancher der später beschriebenen Körper bereits durch wenig erwärmte Kohlensäure zersetzt und in beträchtlicher Menge verflüchtigt werden, wodurch bedeutende Analysenfehler veranlasst werden können.

Die Kohlenwasserstoffbestimmungen ergaben folgenden Prozentgehalt:

Substanz	CO_2	H_2O	% C.	% H.
0,1347	0,3838	0,0725	77,71	5,98
0,1928	0,5487	0,1426	77,62	6,66
0,1703	0,4851	0,1050	77,68	5,55
0,1254	0,3555	0,0734	77,33	5,85
0,1930	0,5491	0,1250	77,59	5,83
0,1689	0,4814	0,1094	77,74	5,83

Es waren demnach durchschnittlich gefunden:

C = 77,66 % H = 5,83 %

Stickstoffbestimmungen:

1. 0,1353 gr Substanz ergaben bei 16° und 780 mm Druck 13,75 cbcm = 12,17 % N.

2. 0,1577 gr Substanz ergaben bei 11° und 769 mm Druck 16,12 cbcm = 12,31 % N.

Durchschnitt an N = 12,24 %.

Demnach enthält der Körper notwendig seine Bestandteile in dem Verhältnis:

C_{23}, H_{21}, N_3, O_1

wie folgende Übersicht erweist:

Gefunden:	Berechnet: für C_{23}, H_{21}, N_3, O_1
C = 77,66 %	C = 77,75 %
H = 5,83 „	H = 5,91 „
N = 12,24 „	N = 11,82 „
	O = 4,51 „

Die Annahme auch nur eines Kohlenstoffatoms mehr oder weniger würde sogleich eine Verschiebung des Kohlenstoffgehaltes um fast 1 % ergeben.

Eine Bestätigung fand jene empirische Formel durch die Untersuchung der gesondert aufgefangenen Abspaltungsprodukte, sowie durch die Molekulargewichtsbestimmung.

Während es sich ergab, dass das um 160° sich entwickelnde nicht brennbare Gas Wasserdampf und bei 240° abgespaltene brennbare Gas Alkohol war, zeigte es sich, dass in der abgespaltenen Flüssigkeit, wie auch schon der Geruch nach Bittermandelöl nahelegte, Benzonitril durch Verseifung nachzuweisen war. Es wurde zu dem Zwecke die Flüssigkeit in einem Kolben mit überschüssiger Kalilauge erhitzt, wobei, wie Geruch und Wirkung auf feuchtes Reagenspapier ergaben, Ammoniak sich entwickelte. Nachdem sodann das Verseifungsprodukt schwach angesäuert war, fielen beim Erkalten weisse Blättchen von Benzoësäure mit dem Schmelzpunkte 121 aus.

Dass das Molekül nicht kleiner als angegeben sein kann, geht schon ohne weiteres aus dem Vorhandensein von nur einem Atom Sauerstoff hervor, aber auch ein mehrfaches jener Formel ist nach dem

Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung ausgeschlossen.

Molekulargewichtsbestimmung:

Substanz:	Benzol:	Beob. Depr.:
0,2513 g	29,94 g	$0{,}145^0$

Gefunden:	Berechnet: für $C_{23}H_{21}N_3O$
2,84	3,55

Es hat sich also bei der Destillation des Urethans des Benzylphenylhydrazins der neue Körper aus zwei Molekülen desselben unter Austritt von je einem Moleküle Benzonitril und Alkohol und zwei Molekülen Wasser gebildet, wie aus nachstehender Übersicht hervorgeht.

Zwei Moleküle des Urethans enthalten:

$$C_{32}H_{36}N_4O_4$$

$$C_6H_5CN + C_2H_5OH + 2\,H_2O = C_9H_{15}N_1O_3$$

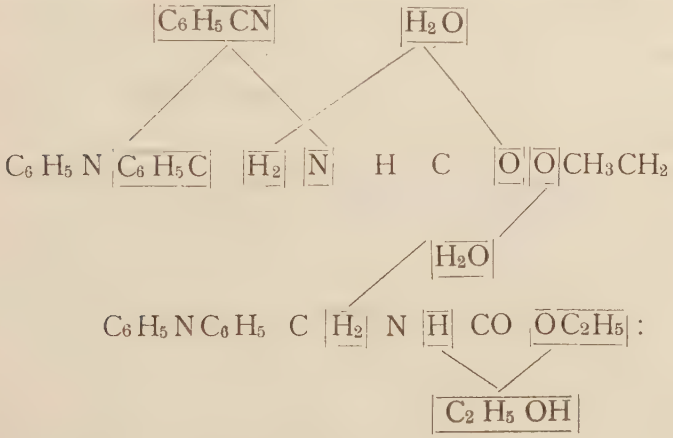
Hauptdestillationsprodukt $= C_{23}H_{21}N_3O_1$.

Auch aus den Abspaltungsprodukten, welche zwischen den beiden Gasentwicklungen aufgefangen wurden, liessen sich Krystalle gewinnen. Doch stellte es sich heraus, dass ihre Schmelzpunkte keine einheitlichen waren, vielmehr zwischen 150^0 und 230^0 schwankten, und dass aus ihnen durch wiederholte Destillation schliesslich Krystalle mit dem Schmelzpunkte 232 erhalten wurden, welche mit denen des Hauptproduktes identisch waren. Darnach dürften dieselben Zwischenprodukte darstellen, welche ähnlich dem Hauptprodukte, jedoch bei nur teilweiser Zersetzung des Ausgangskörpers entstehen. Eine Iso-

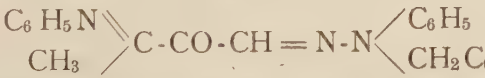
lierung derselben unter Gewinnung eines konstanten Schmelzpunktes konnte nicht erreicht werden.

Auf Grund der empirischen Formel $C_{23}H_{21}N_3O$ nun lassen sich zwei Konstitutionsformeln aufstellen, eine mit offener Kette und eine unter Zugrundelegung eines fünfgliedrigen Ringes.

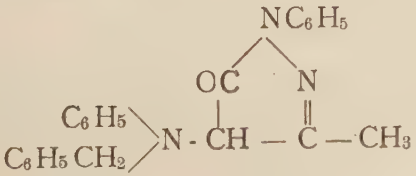
Die Formel als offene Kette leitet sich von dem doppelten Moleküle des Urethans des Benzylphenylhydrazins unter Ausscheidung von Benzonitril, Alkohol und zwei Mol. Wasser folgendermassen ab:



und hat folgendes Aussehen:



Die ringförmige Bindung wird folgende Formel ergeben:



Die Verbindung würde danach ein (1)-Phenyl-(3)-Methyl-(4)-Benzylphenylamin-(5)-Pyrazolon darstellen.

Leider ist der Körper nun, wie im weiteren gezeigt werden wird, so wenig zugänglich, dass eine sichere Entscheidung, welche von beiden Formeln die zutreffende ist, sehr schwierig erscheint.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Um das Vorhandensein eines Atoms Sauerstoff im Moleküle des obigen Körpers nachzuweisen, wurde versucht, dasselbe vermittelst PCl_5 durch zwei Chloratome zu ersetzen, was auf folgende Weise gelang: In einem Reagensglase wurde der fein pulverisierte Körper mit überschüssigem PCl_5 gemischt und zwei Stunden im Ölbade auf 120°—130° erhitzt. Um nun das überschüssige PCl_5 zu entfernen, wurde die Masse auf Eis geschüttet. (Bei Anwendung von Wasser trat infolge der durch die Überführung des PCl_5 in Phosphorsäure eingetretenen Erwärmung eine teilweise Rückbildung ein). Darauf wurde die Phosphorsäure neutralisiert und der neue Körper fiel aus.

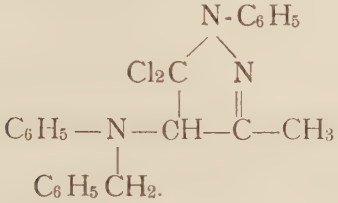
Um analysenreine Krystalle zu erhalten, wurde nun das Chlorid in einem kalten Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Wasser gelöst. Beim Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich schwach gelb gefärbte Krystalle von kubischem Habitus aus, deren gelbe Farbe auch bei wiederholtem Umkrystallisieren erhalten blieb. Schmelzpunkt 134°.

Die Analyse ergab folgenden Chlorgehalt:

Substanz: 0,1947 gr.

Gefunden:	Berechnet:
an AgCl 0,1332 g =	
16,98 % Cl.	17,32 % Cl.

Die Konstitution dieses Körpers hat unter Zugrundelegung der ringförmigen Bindung des Ausgangskörpers folgendes Aussehen:



Einwirkung von Phosphorpentabromid.

Da die Einwirkung dieses Körpers eine weniger lebhafte als die von PCl_5 ist, war es nötig, dieselbe im Rohr bei einer Temperatur von 150° und dreistündiger Dauer sich vollziehen zu lassen. Im übrigen ist die weitere Behandlung des entstandenen Körpers eine gleiche wie die des Chlorides. Schmelzpunkt 187°.

Brombestimmung:

Substanz 0,2143.

Gefunden:	Berechnet:
an AgBr 0,1606 gr =	
31,86 % Br	31,93 % Br.

Einwirkung von Salpetersäure.

Bei dieser Einwirkung zeigte es sich, dass die Salpetersäure den Ring durch Oxydation zwar zu

sprengen vermag, wobei in das Hauptspaltungsprodukt je nach der Einwirkungsart drei resp. fünf Chlorstoffatome eintreten; indessen gaben die entstandenen Körper keinerlei Anhalt für die Konstitutionsformel des Ausgangskörpers. Die beiden Oxydationsprodukte sind auf folgende Weise zu gewinnen.

Zunächst wurde der Körper in gewöhnlicher Salpetersäure gelöst und auf dem Wasserbade mehrere Stunden erhitzt. Nachdem der grösste Teil der Salpetersäure verdampft war, wurde neutralisiert. Hierbei fiel ein Körper aus, welcher, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, den Schmelzpunkt 191° hatte und zum Unterschiede von dem Ausgangskörper in Äther leicht löslich war. Auch löst er sich leicht in Alkali und fällt auf Zusatz von Säure wieder aus.

Die Analysen ergaben folgenden Prozentgehalt seiner Bestandteile:

I. Kohlenwasserstoffbestimmungen:

1. Substanz: 0,2529 gr

Gefunden:

0,5987 gr CO_2 = 63,31 % C.

0,1125 gr H_2O = 4,85 % H.

2. Substanz: 0,1454 gr.

Gefunden:

0,3357 gr CO_2 = 62,97 % C.

0,0661 gr H_2O = 5,5 % H.

Im Mittel wurden gefunden:

63,14 % C und 4,95 % H.

II. Stickstoffbestimmung:

Substanz: 0,2526 gr

16,5°, 776 mm Druck, 12,3 cbcm N = 5,78 % N.

Darnach ist die Zusammensetzung des Körpers $C_{13}H_{12}N_1O_4$, wie aus folgender Übersicht hervorgeht.

Gefunden:	Berechnet:
C = 63,17 %	C = 63,42 %
H = 4,95 „	H = 4,84 „
N = 5,78 „	N = 5,69 „
	O = 26,05 „

Dieser Körper ist ebenfalls so beständig, dass auch hier die vielen Versuche, ihn näher zu charakterisieren, fehlschlugen. Auf Grund theoretischer Erwägungen und unter Zugrundelegung der wahrscheinlichen Formel des Körpers, aus welchem er entstanden ist, dürfte indessen seine Konstitutionsformel folgende sein:

$$C_6H_3(NO_2)\begin{cases} CH = CH\text{-}CH_2\text{-}COOH \\ CH = CH\text{-}CH_3. \end{cases}$$

Unterstützt wird diese Annahme durch das zweite Einwirkungsprodukt von Salpetersäure, welches wie folgt zu erhalten ist. Lässt man rauchende Salpetersäure im Rohr bei einer Temperatur von 180° mehrere Stunden einwirken, so erhält man einen Körper, welcher genau dieselbe Zusammensetzung hat wie der vorige, nur dass anstatt vier Sauerstoffatome deren sechs vorhanden sind, wie die Analysen ergaben.

Schmelzpunkt 204°.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Substanz: 0,2008 gr.

Gefunden:

0,4150 gr CO_2 = 56,36 % C.

0,0780 gr H_2O = 4,31 „ H.

Stickstoffbestimmung:

Substanz: 0,1494 gr

11,5°, 759 mm Druck, 6,5 cbcm N = 5,24 % N.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{12}NO_6$
C = 56,36 %	C = 56,12 %
H = 4,31 „	H = 4,32 „
N = 5,24 „	N = 5,03 „
	O = 34,53 „

In Anbetracht der dem ersten Einwirkungsprodukt der Salpetersäure gegebenen Formel ist die Annahme naheliegend, dass bei diesem Körper durch den Hinzutritt von zwei weiteren Sauerstoffatomen die doppelte Bindung aufgehoben ist, wodurch jene Formel folgendermassen verändert sein dürfte.

$$C_6H_3(NO_2)\begin{cases} CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \\ CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \end{cases}$$

Weitere Versuche zur Charakteristik des Zersetzungsproduktes.

Von den zahlreichen Versuchen, die Konstitution von dem Hauptzersetzungsprodukte des Urethans des Benzylphenylhydrazins zu ermitteln, seien nur die hauptsächlichsten erwähnt.

Der Körper wurde in konz. Kalilauge gelöst und zunächst im Tiegel, dann im Rohr auf immer höhere Temperaturen erhitzt. Während er vorher stets unverändert zurückgenommen wurde, trat bei der letzten höchsten Temperatur Verkohlung ein. Gerade so erging es bei der Behandlung mit Barytwasser, wie auch mit konz. Schwefelsäure, nur dass bei letzterem Versuche die Verkohlung erst bei höherer Temperatur, nämlich beim Sieden der Säure erfolgte.

Konz. Salzsäure liess ihn überhaupt unverändert, ebenso gasförmige, trotzdem letztere lange Zeit eingeleitet wurde. Dasselbe war mit Schwefelwasserstoff der Fall. Weder durch Benzylchlorid noch durch Äthylbromid konnte eine neue Gruppe eingeführt werden, vielmehr traten stets dieselben Erscheinungen auf: entweder wurde der Körper unverändert zurückgenommen oder bei sehr hoher Temperatur und längerer Einwirkungsdauer im Rohr trat Verkohlung ein. Dieselben Resultate ergaben sich bei den Versuchen, die reduzierenden Eigenschaften von Jodwasserstoff und Phosphor, sowie die oxydativen des übermangansauren Kalis zu verwenden, um Aufschlüsse über die Konstitution zu erlangen. Auch bei der Destillation mit Zinkstaub im Fraktionskolben blieb er unangegriffen, während er sich, im Rohr über glühendem Zinkstaub destilliert, in ein harziges Produkt verwandelte, welches einer weiteren Verarbeitung nicht zugänglich war.

Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf α-Äthylphenylhydrazin.

Zur Darstellung[1] von α-Äthylphenylhydrazin wurden 70 gr Phenylhydrazin in eine mit dem Halse nach aufwärts gerichtete tubulierte Retorte gebracht, durch welche ein langsamer Strom trocknen Wasserstoffgases geleitet wird und allmählich 8 gr (etwa $^1/_9$) Natrium eingetragen. Nachdem 2—3 kleine Stückchen Na durch den Tubulus geworfen sind, erwärmt man das Phenylhydrazin bis zur eintretenden Reaktion (in der Kälte erfolgt dieselbe nicht) und fügt dann das übrige Na in kleinen Stückchen nach und nach hinzu. Die Reaktionswärme ist anfangs zur Lösung genügend, später muss man jedoch, um die letzten auf der Flüssigkeit schwimmenden Na-Partikelchen völlig in Lösung zu bringen, nochmals einige Zeit erwärmen. Die Flüssigkeit in der Retorte ist zuerst breiförmig, wird aber allmählich dünnflüssiger, weil das Na-Phenylhydrazin leichter in Anilin löslich ist als in Phenylhydrazin. Nachdem völlige Lösung eingetreten, richtet man den Retortenhals nach abwärts und destilliert aus dem Ölbade im luftverdünnten Raume das gebildete Anilin und überschüssige Phenylhydrazin ab. Es ist dabei nötig, die Temperatur des Ölbades nicht über 200°—210° steigen zu lassen, da das gebildete Na-Phenylhydrazin bei höherer Temperatur Neigung hat, unter Entwickelung von Ammoniak und Stickstoff in Mono-

[1]) Ann. 252, 267 und 270.

natriumanilin überzugehen. Das in der Retorte zurückbleibende Na-Phenylhydrazin bildet eine harte, rotgelbe durchsichtige Masse, die zerrieben ein intensiv gelb gefärbtes Pulver liefert. Es lässt sich nur aus der Retorte entfernen, indem man dieselbe zerschlägt, wobei man jedoch sehr vorsichtig verfahren muss, da einzelne, namentlich pulverförmige Teile der Na-Verbindung sich sehr leicht entzünden, sodass das ganze Produkt verloren gehen kann.

Für die meisten Verwendungen des Produktes ist es am zweckmässigsten, zu der erkalteten Masse in die Retorte etwas trocknen Äther oder Benzol zu bringen und nach dem Zerschlagen der Retorte die anhängenden Stücke unter gleichfalls trockenem Äther zu zerreiben.

Zur Darstellung des Äthylphenylhydrazins wurde das Na-Phenylhydrazin mit Benzol in einem Kolben gespült, welcher in kaltes Wasser getaucht und mit einem Rückflusskühler versehen war. Dann wurde die berechnete Menge Bromäthyl, nämlich 64 gr, allmählich durch den Kühler hinzugefügt, wobei ziemliche Erwärmung eintrat. Das Produkt wurde nun zunächst einige Stunden sich selbst überlassen und dann auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis das ausgeschiedene Bromnatrium vollständig weiss und kein gefärbtes Phenylhydrazin-Natrium mehr am Boden war. Sodann wurde der Kolbeninhalt im Scheidetrichter mit Wasser ausgeschüttelt und sorgfältig mit destilliertem Wasser ausgewaschen und die Benzolschicht abgetrennt. Ausser dem

gesuchten α-Äthylphenylhydrazin enthält die Benzollösung noch Anilin und unverändertes Phenylhydrazin. Um letzteres zu entfernen, wird, nachdem die Benzolschicht abdestilliert ist, der Rückstand mit Salzsäuregas gesättigt, wobei sich salzsaures Phenylhydrazin ausscheidet, während salzsaures α-Äthylphenylhydrazin in Lösung bleibt. Die Masse wurde über einer Porzellanplatte, welche mit Leinwand überzogen war, abfiltriert und die ausgeschiedene Base mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Ätzkali getrocknet, der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert und der schwach braun gefärbte Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Zunächst geht das bei 204° siedende Äthylanilin in geringer Menge über, dann steigt das Thermometer rasch auf 228°—230°, wobei reines α-Äthylphenylhydrazin destilliert, ohne erheblichen Rückstand zu hinterlassen. Die Ausbeute beträgt 70—75 %. Das α-Äthylphenylhydrazin bildet eine farblose, beim Aufbewahren leicht bräunlich werdende Flüssigkeit.

Die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf α-Äthylphenylhydrazin vollzieht sich analog derjenigen des Esters auf Benzylphenylhydrazin, nur ist sie eine weit stürmischere, sodass es geboten ist, beide Körper bei guter Kühlung in zehnfacher ätherischer Verdünnung zusammenzufügen. Auch hierbei scheidet sich der grösste Teil des salzsauren Äthylphenylhydrazins alsbald aus. Die völlige Einwirkung findet indessen erst bei längerem Stehen statt. Nach

Beendigung der Reaktion wurde der Äther abdestilliert und das salzsaure Salz, dessen Menge annähernd der theoretischen entsprach, wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen. Es hinterblieb ein braungefärbtes, in der Kälte krystallinisch erstarrendes Öl. Auch hier wurden, gerade wie bei der Benzylverbindung, aus Wasser die reinsten Krystalle gewonnen. Freilich wird die Ausbeute bei Anwendung dieses Lösungsmittels sehr beeinträchtigt. Man muss einen grossen Überschuss von Wasser nehmen, da andernfalls der Körper ölig ausfällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 38°. Die Krystalle sind in Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser schwer. Auch auf sie wirkt Fehlingsche Lösung erst beim Erhitzen ein. Sie entstehen, wie die Analyse bestätigt, nach der Gleichung:

$$2C_6H_5NC_2H_5NH_2 + CO\,OC_2H_5Cl = C_6H_5NC_2H_5NH\,CO\,OC_2H_5 + C_6H_5NC_2H_5NH_2, HCl$$

und bilden demnach das Urethan des Äthylphenylhydrazins oder den Äthylester der Äthylphenylcarbazinsäure.

Analysen:

I. Kohlenwasserstoffbestimmung:

Substanz 0,1347 gr gaben
0,3523 gr CO_2 und 0,0816 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
71,33 % C	71,11 % C
6,73 „ H	6,66 „ H.

II. Stickstoffbestimmung:

Substanz 0,1796 gr

15°, 770 mm Druck, 15,4 cbcm N.

Gefunden:	Berechnet:
10,18 % N.	10,37 % N.

Das Destillationsprodukt des Urethans des Äthylphenylhydrazins.

Auch das Einwirkungsprodukt von Chlorkohlensäureester auf Äthylphenylhydrazin lässt sich weder bei gewöhnlichem Druck noch im Vakuum unzersetzt destillieren, vielmehr tritt ein analoger Zerfall ein wie bei der Benzylverbindung. Man kann auch hier das rohe Produkt ohne weiteres zur Destillation verwenden. Die Reaktion selbst tritt schon etwa 20° eher ein als bei der Benzylverbindung; im übrigen aber sind wieder dieselben Erscheinungen zu verzeichnen: Zweimalige lebhafte Gasentwicklung, durch eigene Reaktionswärme hervorgerufen, und Abspaltung von flüssigen und festen Körpern. Indessen stellte es sich nach dem Ausfall der Analysen heraus, dass das über 300° gewonnene Produkt, wiewohl sein Schmelzpunkt stets 131° betrug, aus einem Gemisch von verschiedenen Körpern mit wechselnden Mengen bestehen musste. So ergaben bei der ersten Darstellung die Stickstoffbestimmungen 11,82 und 11,84 %, während bei einer andern 13,07 und 13,17 % gefunden wurden. — Wenn man aber von dem Destillationsprodukt nur

die letzten Mengen, welche übergehen, verarbeitet und analysiert, so ergeben sowohl Kohlenwasserstoff-, als auch Stickstoffbestimmungen nicht nur unter sich übereinstimmende Resultate, sondern diese weisen auch, wenn man sie mit denen der entsprechenden Benzylverbindung vergleicht, auf eine analoge Zusammensetzung mit dieser hin.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Kohlenwasserstoffbestimmungen:

1. Substanz 0,1471 gr

0,3965 gr CO_2 = 73,51 % C

0,0786 gr H_2O = 5,95 „ H.

2. Substanz 0,1873 gr

0,5027 gr CO_2 = 73,20 % C

0,1050 gr H_2O = 6,23 „ H.

Im Mittel wurden gefunden:

C = 73,35 %. H = 6,08 %.

II. Stickstoffbestimmungen:

1. Substanz 0,1347 gr

20^0, 756 mm Druck, 18,1 cbcm N = 15,32 % N.

2. Substanz 0,1826 gr

22^0, 763 mm Druck, 24,1 cbcm = 15,01 % N

Durchschnittlich N = 15,16 % N.

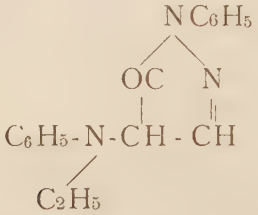
Demnach ist die Zusammensetzung des Körpers

$C_{17}H_{17}N_3O_1$

wie folgende Uebersicht bestätigt:

Gefunden:	Berechnet:
C = 73,35 %	C = 73,12 %
H = 6,08 „	H = 6,09 „
N = 15,16 „	N = 15,06 „
	O = 5,73 „

Legt man nun die der entsprechenden Benzylverbindung gegebene ringförmige Bildung der Konstitutionsformel dieses Körpers zu Grunde, so hat diese folgendes Aussehen:



und stellt dar ein:

(1) - Phenyl - (4) - Benzyläthylamin - (5) - Pyrazolon.

Leider ist dieser Körper so beständig, dass auch hier alle. Versuche zur näheren Charakteristik, welche bei der analogen Benzylverbindung angewandt wurden, fehlschlugen.

Einwirkung von Chloressigsäureester auf α-Benzylphenylhydrazin.

Diese Einwirkung ist analog derjenigen von Chlorkohlensäureester auf Benzylphenylhydrazin. Auch hier findet eine Vereinigung beider Körper unter Austritt von Salzsäure statt. Da dieselbe aber eine weniger energische ist, so empfiehlt es sich, die Substanzen ohne Verdünnungsmittel auf einander wirken zu lassen, um dann nach Verlauf von einigen Stunden das Einwirkungsprodukt vermittelst Äther vom salzsauren Salze zu treunen. Lässt

man nun, nachdem der Äther abdestilliert ist, noch bis zum nächsten Tage stehen, so zeigt sich, dass sich noch eine kleine Menge des salzsauren Salzes gebildet hat, dass sich also die Reaktion bedeutend langsamer vollzieht, als bei den analogen Verbindungen. — Zur weiteren Behandlung des Produktes lässt man dasselbe zunächst, nachdem die letzten Mengen des salzsauren Salzes durch heisses Wasser ausgezogen sind, im Exsikkator erstarren und krystallisiert dann aus verdünntem Alkohol um. Die reinsten Krystalle bekommt man auch hier, wenn man nur Wasser als Lösungsmittel verwendet, freilich wiederum auf Kosten einer guten Ausbeute.

Schmelzpunkt 79°.

Die Krystalle bilden sich nach der Formel:

$$2\,C_6H_5NC_7H_7NH_2 + CH_2.ClCOOC_2H_5 = C_6H_7NC_7H_7NHCH_2COOC_2H_5 + C_6H_5NC_7H_7NH_2,HCl$$

und stellen dar:

das Urethan des Benzylmethylenphenylhydrazins.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Substanz 0,2158 gr.

Gefunden:		Berechnet:
0,5703 gr CO_2 =	72,07 % C.	71,83 % C.
0,1408 gr H_2O =	7,25 „ H.	7,04 „ H.

Stickstoffbestimmung:

0,1577 gr Substanz gaben bei 11° und 769 mm Druck 13,4 cbcm N.

Gefunden:	Berechnet:
10,21 % N.	9,86 % N.

Destillation des Einwirkungsproduktes von Chloressigsäureester auf Benzylphenylhydrazin.

Unterwirft man diesen Körper der Destillation, so findet ein völlig gleicher Zersetzungsprozess wie bei den schon besprochenen analogen Verbindungen statt. Zweimalige heftige Reaktion unter Entwicklung eines nicht brennbaren und eines brennbaren Gases und schliessliches Destillieren eines festen Körpers, welcher sich im Fraktionsrohr festsetzt. Indessen zeigte derselbe ein durchaus harziges Aussehen, auch wollte es trotz zahlreicher angewandter Lösungsmittel in keiner Weise gelingen, ihn krystallinisch zu erhalten, selbst wiederholte Destillation half nicht. So musste denn auf eine weitere Verarbeitung verzichtet werden.

Einwirkung von Chloressigsäure auf α-Äthylphenylhydrazin.

Ebenso wie auf Benzylphenylhydrazin wirkt Chloressigsäureester auch auf Äthylphenylhydrazin ein. Auch hier geschah die Einwirkung ohne Verdünungsmittel und das entstandene Produkt wurde in gleicher Weise verarbeitet wie der vorige Körper. Die Lösungsverhältnisse der erhaltenen Krystalle

zu Alkohol, Äther, Eisessig und Wasser sind die gleichen. Schmelzpunkt 57°.

Ihre Entstehung ist folgende:

$$2\,C_6H_5NC_2H_5NH_2 + CH_2ClCOOC_2H_5 = C_6H_5NC_2H_5NHCH_2COOC_2H_5 + C_6H_5NC_2H_5NH_2,HCl;$$

sie bilden das Urethan des Äthylmethylenphenylhydrazin.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Substanz 0,1349 gr.

Gefunden:		Berechnet:	
0,3196 gr CO_2 =	64,61 %	C.	64,86 % C.
0,0973 gr H_2O =	8,01 „	H.	8,11 „ H.

Stickstoffbestimmung:

0,1470 gr Substanz gaben bei 22° und 774 mm Druck 15,9 cbcm N.

Gefunden:	Berechnet:
12,38 % N.	12,61 % N.

Es war vorauszusehen, dass auch bei der Destillation dieses Körpers ein harziges Produkt entstehen würde, aus dem Krystalle zu gewinnen in keiner Weise möglich war. So konnte denn auch hier eine nähere Charakteristik nicht stattfinden.

Vorstehende Arbeit wurde von mir im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis für die liebevolle Unterstützung, die mir während der Zeit meiner Arbeit zu Teil wurde, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.